

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

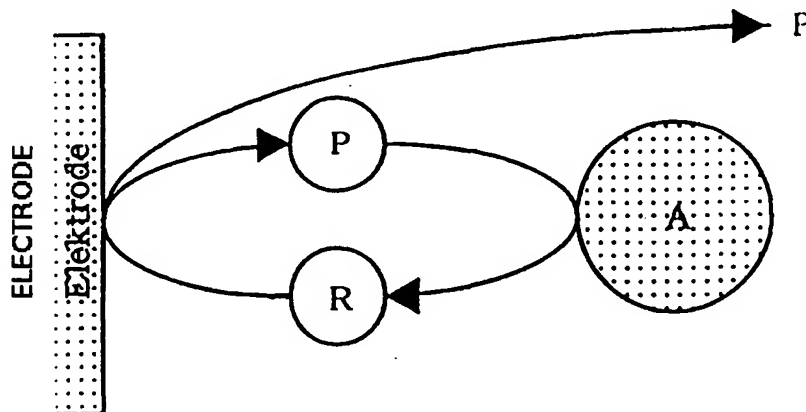
(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : D06P 1/00		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/31334 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juni 2000 (02.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH99/00562 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. November 1999 (24.11.99) (30) Prioritätsdaten: 2338/98 24. November 1998 (24.11.98) CH (71)(72) Anmelder und Erfinder: MARTE, Walter [AT/CH]; Bärenfelsstrasse 3, CH-9631 Ullisbach (CH). DOSSEN- BACH, Otmar [CH/CH]; Elsternweg 11, CH-8500 Frauenfeld (CH). MEYER, Ulrich [CH/CH]; Kurvenstrasse 36, CH-8006 Zürich (CH). (74) Anwalt: DILTEC AG; Technoparkstrasse 1, CH-8005 Zürich (CH).			(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, SG, SI, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR REDUCING VAT AND SULFUR DYES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND APPARATUR ZUR REDUKTION VON KÜPEN- UND SCHWEFELFARBSTOFFEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for the electrochemical reduction of vat and sulfur dyes in aqueous solutions, in steady-state conditions of reaction and a cycle which is largely free of reducing agents. The invention also relates to apparatus for carrying out said method. The steady-state conditions of reaction are obtained by means of a start reaction. The substances used for this reaction and the products resulting therefrom are extracted from the cycle. To maintain the cycle only dyes, an alkali and possibly small quantities of additional substances, such as surface-active agents, need to be added. No other chemicals active in the oxidation-reduction process are used.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Reduktion von Küpen- und Schwefelfarbstoffen in wässrigen Lösungen unter stationären Reaktionsbedingungen in einem weitgehend reduktionsmittelfreien Kreislauf und eine Apparatur zur Durchführung desselben. Die stationären Reaktionsbedingungen werden mittels einer Startreaktion herbeigeführt. Die dabei verwendeten Substanzen und ihre Folgeprodukte werden aus dem Kreislauf ausgetragen. Zur Erhaltung des Kreislaufes werden lediglich eine Farbstoffzugabe, eine Alkalizugabe und allenfalls geringe Mengen von Zusatzstoffen, wie Tensiden benötigt, aber keine weiteren im Redoxprozess aktiven Chemikalien.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren und Apparatur zur Reduktion von Küpen- und Schwefelfarbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Reduktion von Küpen- und Schwefelfarbstoffen in wässrigen Lösungen gemäss Patentanspruch 1 und eine Apparatur zur Durchführung dieses Verfahrens gemäss Patentanspruch 11.

Die Applikationen von Küpen- und Schwefelfarbstoffen auf cellulosische Materialien erfolgt in der reduzierten Form, da nur diese wasserlöslich ist und eine hohe Substrataffinität besitzt. Durch die nach dem Färben durchgeführte Oxidation wird der Farbstoff von seiner Leukoform wieder in die wasserunlösliche Pigmentstruktur überführt.

Die Verwendung von Küpen- und Schwefelfarbstoffen zum Bedrucken und Färben von cellulosischen Fasern ist bis anhin an den Einsatz von überstöchiometrischen Reduktionsmittelmengen (bezogen auf die zu reduzierende Farbstoffmenge) gebunden. Die Reduktion der Küpenfarbstoffe erfolgt üblicherweise in alkalischen ($\text{pH} > 9$), wässrigen Lösungen mit Natriumdithionit (Hydrosulfit) oder davon abgeleiteten Reduktionsmitteln (RONGALIT C, BASF) in Verbindung mit Netzmitteln und Komplexbildnern. Andere Reduktionsmittel wie Thioharnstoffdioxid oder Endiolate haben sich aus preislichen Gründen kaum durchgesetzt, wobei im Falle von Thioharnstoffdioxid ein ähnliches Umweltproblem wie bei Hydrosulfit besteht.

Die zur Reduktion der Küpenfarbstoffe geeigneten Reduktionsmittel zeigen unter den zur Verküpfung der Farbstoffe notwendigen Bedingungen ein Redoxpotential von -400 mV bis -1'000 mV. Sowohl der Einsatz von Hydrosulfit als auch Thioharnstoffdioxid führen zu einer hohen Sulfit- bzw. Sulfatbelastung des Abwassers. Diese Salzfrachten sind einerseits toxisch und andererseits korrosiv und führen zur Zerstörung von Betonleitungen. Ein weiteres Problem der aus dem Sulfit entstehenden Sulfatfracht im Abwasser ist die durch anaerobe Organismen verursachte Schwefelwasserstoffbildung

in den Kanalisationsrohren.

Auch neuere Verfahren konnten die erwähnten Probleme nur teilweise lösen, wobei hier die Reduktion in Ultraschallreaktoren in Verbindung mit den üblichen Reduktionsmitteln bzw. die elektrochemische Verküpfung unter Zuhilfenahme eines Mediators erwähnenswert sind. Die Verküpfung in einem Ultraschallreaktor bietet den Vorteil, dass der Reduktionsmittelverbrauch auf stöchiometrische Verhältnisse reduziert sowie das Hydrosulfit durch Endiole ersetzt werden kann.

Die direkte elektrochemische Reduktion von Farbstoffpigmenten wurde bis anhin nicht realisiert. Ein bekanntes elektrochemisches Verfahren benutzt Hydrosulfit, aus dem weitere, den Farbstoff reduzierende Reaktionsprodukte entstehen, welche zu einer Verringerung der zur Farbstoffverküpfung notwendigen Hydrosulfiteinsatzmenge führen (E.H. Daruwalla, Textile Asia, 165-9, September 1975).

Ein weiteres bekanntes Verfahren benutzt Redox-Mediatorsysteme wie beispielsweise Eisen (II)- bzw. Eisen (III)-Komplexe (T. Bechtold et. al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31, No. 8, 1068-9; WO 90/15182).

Bei all diesen elektrochemischen Verküpfungsverfahren sind das eingesetzte Reduktionsmittel bzw. der Mediator das den Farbstoff reduzierende Agens. Das Mediatorsystem wird elektrochemisch, gemäss dem oben erwähnten Beispiel (z.B. $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$) kathodisch regeneriert. Aufgrund der hohen Einsatzmengen und der ökologischen Bedenklichkeit solcher Mediatoren besteht nach wie vor ein akutes Umweltproblem, das nur durch zusätzliche Investitionen in eine adäquate Abwassertechnologie oder durch ein Recyclingverfahren gelöst werden kann. Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren ist der permanente Mediatornachsatz zur Aufrechterhaltung des Redoxkreislaufes in der Kontinuierfärbetechnik. Die Nachsatzdosierung des Mediatorsystemes ergibt sich durch den gewebe- bzw. garnflussproportionalen Flottenaustrag.

Es war bis heute nicht möglich, im technischen Massstab Küpfenfarbstoffe ohne Mediatorzusatz elektrochemisch zu reduzieren. Die Ursache für die erwähnten Schwierigkeiten sind durch das Farbstoffpigment vorgegeben, da dieses durch seine Wasserunlöslichkeit ein völlig indifferentes Verhalten in einer Elektrolysezelle aufweist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, unter Vermeidung der erwähnten Nachteile bekannter Reduktionsverfahren ein weitgehend reduktionsmittelfreies Verküpfungsverfahren zur Herstellung von voll reduzierten Farbstofflösungen zum Färben von cellulosischen Textilmaterialien bereitzustellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäss Patentanspruch 1 und einer Apparatur gemäss Patentanspruch 11.

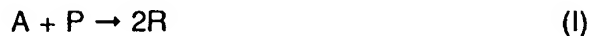
Das Verfahren und die dazu gehörige Apparatur werden im folgenden beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 Schematische Darstellung der elektrochemischen Verküpfung

Fig. 2 Schematische Darstellung einer Apparatur zur kontinuierlichen, elektrochemischen Farbstoffreduktion

Unter Küpfenfarbstoffen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ausser den indigoiden Farbstoffen, wobei Indigo selbst bevorzugt ist, auch anthrachinoide Farbstoffe und gegebenenfalls auch nicht vorreduzierte Schwefelfarbstoffe zu verstehen.

Das Verfahren beruht im Wesentlichen auf einem geschlossenen Reaktionskreislauf, der unter stationären Reaktionsbedingungen aufrechterhalten wird und durch die nachstehenden Reaktionsgleichungen (I) und (II) beschrieben wird:



Der Farbstoff A reagiert mit der reduzierten Farbstoffspezies P, im weiteren kurz mit Spezies P bezeichnet, die die Leukoform des Farbstoffes A darstellt, in einer Komproportionierungsreaktion (I), in der sich zwei Farbstoff-Radikalanionen 2R bilden.

Als Komproportionierung wird eine Reaktion bezeichnet, bei der eine höhere und eine niedrigere Oxidationsstufe eines Elements, bzw. einer chemischen Verbindung zu einer mittleren zusammentreten (G. Ackermann, et al., Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, Fachstudium Chemie Bd. 5, S. 188 (1974), Verlag Chemie, Weinheim; Römpp, Lexikon Chemie, 10. Auflage, Thieme Verlag, S. 2223 (1997)).

In einem zweiten Schritt werden die zwei Farbstoff-Radikalanionen 2R, die aufgrund ihrer Ladung wasserlöslich sind, elektrochemisch gemäss Reaktionsgleichung (II) an der Kathode zu den Dianionen, resp. den Spezies 2P reduziert. Um dies zu erreichen, wird an den vorhandenen Elektroden eine dem Redoxpotential der Farbstoff-Radikalanionen 2R angepasste Gleichspannung angelegt. Bei richtig gewählten Spannungsverhältnissen kann so, unter Berücksichtigung der Komproportionierungsreaktion, eine für den weiteren Prozess reduktionsmittelfreie Farbstoffverküpfung durchgeführt werden.

Fig. 1 zeigt in schematischer Darstellung die eben beschriebene elektrochemische Verküpfung.

Die Erreichung der stationären Reaktionsbedingungen wird durch verschiedene Startreaktionen ermöglicht, die später beschrieben werden.

Die Farbstoffreduktion erfolgt in einem sauerstofffreien Elektrolysegefäss, welches sowohl die Elektroden als auch ein allfälliges Mischaggregat enthält. Diverse Zellenanschlüsse lassen einerseits den kontinuierlichen und andererseits den Batchbetrieb der Elektrolyseapparatur zu.

Das Farbstoffpigment A wird in einer wässrigen, diverse Zusatzstoffe enthaltenden Suspension, in das Elektrolysegefäss eingebracht. Der zur Farbstoffreduktion notwendige alkalische pH-Wert liegt bei 10,5 - 13, welcher mit Alkalimetallhydroxyd, insbesondere Natriumhydroxydlösungen eingestellt wird. Als Zusatzstoffe werden gemäss den gewünschten Reaktionsstartbedingungen Tenside, Reduktions- und Lösungsmittel in geringen Konzentrationen eingesetzt. Die verwendeten Zusatzstoffe können erfindungsgemäss nach erfolgtem Reaktionsstart abgesetzt bzw. in ihrer Konzentration verändert werden.

Die Startreaktionen, die zur Erreichung der stationären Reaktionsbedingungen führen, werden im Folgenden an Hand der Reaktionsgleichungen (IIIA) - (IIIC) beschrieben.

Die Reaktionsgleichung (IIIA) zeigt eine erste Startreaktion:



Als Reaktionsstarter wird im einfachsten Fall ein handelsübliches, zur Reduktion von Küpenfarbstoffen geeignetes Reduktionsmittel B wie z.B. Hydrosulfit oder ein Endiolat in unterstöchiometrischem Verhältnis bezüglich des Farbstoffes A eingesetzt.

Dabei reduziert das Reduktionsmittel B, kurz Starter oder Reduktionsstarter genannt, eine seiner Einsatzmenge entsprechende Menge des Farbstoffes A zur Spezies P, bzw. zum Dianion.

Nach der einmaligen unterstöchiometrischen Reduktionsstarterzugabe genügt für die Aufrechterhaltung des stationären Verküpfungsbetriebs lediglich die Zugabe von weiterem Farbstoffpigment und Alkali sowie allfälliger geringer Mengen von Zusatzstoffen, wobei der durch die Startbedingungen eingeleitete Reduktionsprozess im weiteren nur durch die Reaktionsgleichungen (I) und (II) bestimmt wird.

Damit unterscheidet sich das erfindungsgemässe Verfahren ganz wesentlich von einer Reaktionsführung, die ein Mediatorsystem verwendet, das permanent in zwingender Weise anwesend sein muss.

Als Reduktionsstarter B werden unterstöchiometrische Mengen folgender Verbindungen eingesetzt:

- Hydrosulfit und dessen Derivate, wie z.B. Formaldehydsulfoxylat (RONGALIT C, BASF),
- Thioharnstoffdioxyd,
- Glukose,
- α -Hydroxyketone, wie z.B. Monohydroxyaceton, Dihydroxyaceton,
- α -Hydroxyaldehyde, wie z.B. Glykolaldehyd, Triose-Redukton (2,3-Dihydroxyacryl-

aldehyd) oder

- Reduktinsäure (Cyclopentendiol-on).

Die Reaktionsgleichungen (IIIB) zeigen eine zweite Startreaktion:



Um die elektrochemische Reduktion einzuleiten, werden Zusätze von farbstoffaffinen Solubilisierungs- bzw. Dispergierungsmitteln zugegeben, die kurz als Hilfsstoffe X bezeichnet werden.

Der Farbstoff A, bzw. das Farbstoffpigment, bildet mit diesen Hilfsstoffen einen solubilisierten Komplex $(AX)_{\text{sol}}$ (IIIB.1), der elektrochemisch zur Spezies P reduziert wird (IIIB.2).

Die Hilfsstoffe ermöglichen damit eine direkte elektrochemische Reduktion des mikrodispers vorliegenden Farbpigmentes, dessen Verhalten durch die Solubilisierung ähnlich einer gelösten Verbindung ist.

Als Hilfsstoffe X, resp. als farbstoffaffine Solubilisierungs- bzw. Dispergierungshilfsmittel, werden folgende Verbindungen eingesetzt:

- Ketone, wie z.B. N-Methylpyrrolidon, 4-Hydroxy-4-methylpentanon-2 (Diacetonalkohol),
- Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol, wobei Methanol und iso-Propanol besonders bevorzugt sind,
- Acetale, wie z.B. Glykolformal und Glyzerinformal,
- Glykole und Glykolether, wie z.B. Propylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl-, ethyl- oder -butylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether,
- Pyridine, wie z.B. Pyridin und α -, β - sowie γ -Picoline,
- Lactame, wie z.B. Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und 1,5-Dimethylpyrrolidon,
- Säuren und Säureamide, wie z.B. Benzolsulfonsäuren,
- Naphthalinsulfonsäurederivate, wie z.B. Setamol WS (mit Formaldehyd kondensiertes Naphthalinsulfonat),
- N,N-Dimethylformamid, und Acetamid.

Die Hilfsstoffe werden in Mengen von ca. 1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 30 %, bezogen auf die eingesetzte Farbstoffmasse verwendet. Zur Unterstützung der Solubilisierung bzw. Dispergierung durch die beschriebenen Hilfsstoffe hat sich der Einsatz von Ultraschall als Dispergierhilfe bewährt. Hierbei wird während bzw. vor der Reduktion des Farbstoffes die Suspension mit Ultraschallenergie beaufschlagt.

Die Reaktionsgleichungen (IIIC) zeigen eine dritte Startreaktion:



Ein Radikalstarter S wird unter Einwirkung physikalischer Mittel, wie etwa einer UV-Strahlung, einer Kobaltstrahlung und/oder Ultraschall aktiviert, wobei er in einen angeregten Zustand S^* des Radikalstarters übergeführt wird (IIIC.1). Dieser reagiert mit dem Farbstoff A, aus welchem ein Radikalanion R entsteht (IIIC.2). Damit sind die Bedingungen gegeben, dass der stationäre Kreislauf mit den Reaktionsgleichungen (I) und (II) einsetzen kann.

Als Radikalstarter werden Benzophenone, seine Diarylketon-Derivate, Anthrachinone sowie Xanthone verwendet. Weitere als Radikalstarter geeignete Verbindungsklassen sind Azo-Verbindungen und Diazoniumsalze (z.B. Azo-isobutyronitril).

Zur Unterstützung der Radikalbildung können UV-Brenner, bzw. beliebige Strahlungsquellen auch härterer Strahlung, und Ultraschall in bekannter Weise eingesetzt werden. Die Ultraschallwellen, die verfahrensgemäss zur Anwendung gelangen, werden mit üblichen Ultraschallgeneratoren erzeugt. Ihre Frequenz liegt im Bereich von 16 kHz und darüber, vorzugsweise bei 20 bis 30 kHz. Die einzusetzende Ultraschallenergie ist vom Farbstoff bzw. von der radikalbildenden Substanz und der Grösse des Reaktionsgefässes abhängig. Üblicherweise werden Leistungen zwischen 0.5 bis 1 kW eingesetzt, um im Reaktionsmedium die zur Radikalbildung benötigte Kavitation zu erzeugen.

Kombinationen von Reduktionsstarter- mit Solubilisierungs- bzw. Dispergierungsmittel zeigen synergistische Effekte in der Weise, dass die in der Startphase zu erzielende Reaktionsgeschwindigkeit grösser ist als jene mit dem Reduktionsstarter oder mit dem

Solubilisierungs- bzw. Dispergierungsmittel allein. Mit zunehmendem Reaktionsumsatz erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Überlagerung der Komproportionierungsreaktion und des zuvor beschriebenen Reaktionsablaufes mit den eingesetzten Solubilisierungs- bzw. Dispergierungsmitteln. Bevorzugte Kombinationen zum Start der Reaktion sind Natriumhydrosulfit als Starter und gewisse Naphthalinsulfonsäuren (Setamol WS der Fa. BASF Ludwigshafen) bzw. deren Kombinationen als Dispergierungsmittel.

Zur Reaktionsbeschleunigung werden erfindungsgemäss auch ionische bzw. nicht-ionische Tenside sowie protische und aprotische Lösungsmittel (wie zuvor beschrieben) als Zusatzstoffe eingesetzt, welche sowohl eine Farbstoff- als auch Elektrodenaffinität aufweisen und selbst nicht reduzierend wirken. Typische Vertreter dieser Substanzen sind Alkoholpropoxylate wie z.B. Lavotan SFJ, Alkoholsulfate wie z.B. Sandopan WT, Subitol MLF und Alkylsulfonate wie z.B. Levapon ML.

Die Einsatzmengen dieser Zusatzstoffe liegen im Bereich von 0.1 bis 10 g/l, bevorzugte Konzentrationen liegen zwischen 1 und 5 g/l.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden überraschende Vorteile auf dem Gebiet des Färbens von cellulosischen Materialien mit Küpenfarbstoffen, insbesondere Indigo, erreicht.

Der grosse Vorteil dieser Reaktionsführung liegt in der nur einmaligen, zu Beginn der Reaktion, zu tätigenen Starter-Chemikaliengabe. Damit sind im weiteren Reaktionsverlauf (I) und (II) in einer sauerstofffreien Reaktionszelle nur der zu färbende Küpenfarbstoff, das zur pH-Einstellung notwendige Alkali, eine entsprechende elektrische Spannung zur Aufrechterhaltung der Reaktion, sowie allfällige geringe Mengen von Zusatzstoffen notwendig. Die beschriebene Reduktionstechnik erlaubt, in Verbindung mit einer sauerstofffreien Zelle, auch nach längeren Stillstandzeiten einen erneuten Reaktionsstart, ohne jeglichen Starterzusatz. Durch ein dem Komproportionierungsschritt (I) angepasstes Verküpfungspotential und geeignete Elektrodenmaterialien wird eine Überreduktion der Farbstoffe verhindert, wie sie sehr oft bei Hydrosulfit und Thioharnstoffdioxid als Reduktionsmittel anzutreffen ist. Bedingt durch die weitgehende Salzfreiheit können Farbstoffkonzentrationen bis zu 200 g/l in den

Stammküpen erreicht werden. Die hohe Farbstofflöslichkeit ist von besonderer Bedeutung, da durch konzentriertere Stammküpenflotten Farbüberläufe in den Färbebädern verhindert werden können.

Diese Verküpfungstechnik führt im weiteren zu einem weitgehend salzfreien Färben, wodurch automatisch eine höhere Reproduzierbarkeit und bessere Gewebe- bzw. Garnqualität sichergestellt werden können. Weitere Vorteile sind die hohe Stabilität der reduzierten Stammküpenflotte im sauerstofffreien Elektrolysegefäss, die hohe Farbstofflöslichkeit der verküpften Spezies, die kontinuierliche Farbstoffreduktion und somit die "Just in Time"-Herstellung der Färbelösung.

Diese Reduktionstechnik ist sowohl für Farbstammansätze als auch für Färbeflotten geeignet. Der enorme wirtschaftliche Vorteil liegt somit in der Senkung des Chemikalienverbrauches (Reduktionsmittel und Natronlauge), der Fertigung eines qualitativ besseren Produktes und wesentlich geringeren Abwasserkosten aufgrund der nun vorhandenen Biokompatibilität der verbleibenden Abwasserinhaltsstoffe.

Abwasserseitig entstehen keine toxischen Belastungen, womit eine Rezyklierung des Abwassers mit wesentlich geringeren Aufwendungen gegenüber konventionellen Färbesystemen möglich wird.

Als Elektrodenmaterial können grundsätzlich alle im alkalischen Bereich (pH 9 bis 14) beständigen, elektrisch leitenden Materialien eingesetzt werden, welche bei dem für die Farbstoffreduktion notwendigen Redoxpotential keine Wasserstoffbildung aufweisen. Hierzu zählen auch Elektroden, welche durch spezielle Oberflächenbehandlungen modifiziert wurden. Dies kann durch Adsorption spezieller Tenside mit einem typischen HLB-Wert (Hydrophilic/Hydrophobic-Balance) von 8 bis 14 oder durch eine Teilbeschichtung mit einer hydrophoben Polymer-Suspension erfolgen. Typische Substanzen sind Polytetrafluorethylen, Tetrafluorethen-Oligomere und Polystyrol.

Die Grösse der Elektrodenoberfläche ist durch die geforderte Verküpfungsleistung bestimmt und wird reaktorspezifisch ausgelegt.

Die an die Elektroden angelegte Spannung ist eine Funktion des Verküpfungspotentials des Farbstoffes (unter Berücksichtigung der Komproportionierungsreaktion) und hängt im weiteren auch von der Elektrodenbeschaffenheit ab. Üblicherweise werden Spannungen von 2.3 V bis 2.6 V angelegt.

Fig. 2 zeigt eine Apparatur zur kontinuierlichen, elektrochemischen Farbstoffreduktion in schematischer Darstellung.

Ein Elektrolysegefäß 1 mit Deckel 1', über Dichtungen 2 dicht verschlossen, ist Bestandteil eines Kreislaufes mit der Leitung 13, mit einer Pumpe P1, einer Leitung 13', einer Stahlrohrspirale 3, einer Leitung 13'' und einem Einleitungsrohr 4, das über den Deckel 1' in das Elektrolysegefäß 1 zurückführt. Die Stahlrohrspirale 3 befindet sich auf einem Ultraschallschwinger 5. Die über den Ultraschallschwinger 5 eingetragene Energie beträgt 100 - 1000 Watt und dient der Radikalbildung und Farbstoffdispergierung. Die im Elektrolysegefäß 1 befindliche Farbstoffsuspension mit dem Alkali und den von der gewählten Startreaktion abhängigen Zusätzen wird während der gesamten Verküpfungszeit in einem Zirkulationsstrom V1' mittels der Pumpe P1 im Kreislauf geführt, wobei die Stahlrohrspirale 3 mit dem Ultraschallschwinger 5 als Dispergierhilfe wirken.

Im Elektrolysegefäß 1 befindet sich im weiteren ein Elektrodenpaar 6, 6', an welches nach abgeschlossener Startreaktion eine elektrische Spannung von ca. 2.2 V angelegt wird.

Dieser Zustand wird solange aufrecht erhalten, bis die gesamte vorgelegte Farbstoffmenge vollständig reduziert ist.

In der darauffolgenden Reaktionsphase stellen sich stationäre Reaktionsbedingungen ein, indem dem Elektrolysegefäß 1 kontinuierlich ein Volumenstrom V2' der Farbstoffsuspension zugeführt und ein äquivalenter Volumenstrom V3' reduzierter Farbstoff abgeführt wird.

Dazu wird aus einem zweiten Gefäß 11 mit Deckel 11' eine gleiche wie die ursprünglich vorgelegte Farbstoffsuspension mittels einer Pumpe P2 in einem Volumenstrom V2' über Leitungen 14, 14' in die Leitung 13 eingeleitet und somit dem Zirkulationsstrom V1' zugeführt.

Gleichzeitig, wird aus dem Elektrolysegefäß 1 ein dem Volumenstrom V2' entsprechender Volumenstrom V3' entnommen und mittels einer Pumpe P3 über Leitungen 15, 15' und ein Einleitungsrohr 16 in ein sauerstofffreies Vorratsgefäß 21 dosiert, welches mit einem Deckel 21' und Dichtungen 22 dicht verschlossen ist. Die auf diese Weise durchgeführte reduktionsmittelfreie, elektrochemische Farbstoffverküpfung entspricht den Prinzipien der kontinuierlichen Reaktionsführung in einem ideal-

gemischten Rührkessel.

Nach ca. 6τ ist der Flotteninhalt des Elektrolysegefässes soweit ausgetauscht, dass weder die zur Startreaktion verwendeten Chemikalien noch die aus ihnen entstandenen Reaktionsprodukte im Elektrolysegefäss vorhanden sind.

τ entspricht der hydrodynamischen Verweilzeit, welche durch den Quotienten von Reaktionsbehältervolumen V_1 über dem zu- bzw. abgeführten Volumenstrom V_2' definiert ist, gemäss der Beziehung $\tau = V_1/V_2'$. Ein vollständiger Austausch ($> 99,9\%$) des Reaktionsvolumnes ist nach 6τ erreicht.

Durch die nachfolgenden Beispiele wird die vorliegende Erfindung detailliert erläutert, ohne den Anspruch zu erheben, das erfindungsgemässe technische Potential voll beschrieben zu haben.

Beispiel 1 beschreibt eine elektrochemische Batchverküpfung mit einem Reduktionsmittel B gemäss Startreaktion (IIIA).

10 g Indigo werden in 100 ml Wasser, welches gleichzeitig 4.0 g Natronlauge und 1 ml einer 10 %igen Subitol SE-Lösung (BEZEMA AG) als Netzmittel enthält dispergiert und in ein auf 40 °C thermostatisiertes Elektrolysegefäss gegeben. Anschliessend erfolgt unter Ausschluss von Sauerstoff eine Hydrosulfitzugabe von 1.7 g. Dies entspricht ca. 0.25 Redoxäquivalenten bezogen auf die vorhandene Indigomenge. Nach ca. 30 Minuten ist die Startreaktion abgeschlossen und der Farbstoff liegt in einer der Reduktionsmittelstöchiometrie proportionalen Menge als Dianion vor, entsprechend dem eingestellten pH-Wert von ca. 12.5. Nun wird eine Spannung von 2.3 V an die vorhandenen Elektroden angelegt. Der Arbeitsstrom beträgt ca. 1.5 A. Diese Bedingungen werden während 2 Stunden aufrecht erhalten, um den restlichen Farbstoff vollständig zu reduzieren.

Mit 20 ml dieses Stammküpenansatzes wird eine Färbelösung hergestellt, deren Farbstoffkonzentration 5 g/l beträgt. Das Färben erfolgt unter Ausschluss von Sauerstoff mit 10 g Baumwollgewebe bei einer Temperatur von 30 °C während 10 Minuten. Nach abgeschlossener Färbezeit wird das Muster an der Luft oxidiert, gespült und abschliessend bei 50 °C gewaschen.

Das so hergestellte Muster zeigt einen brillanten Blauton, die Farbtiefe ist identisch mit

derjenigen eines Farbmusters, hergestellt nach der konventionellen Färbemethode mit Natriumhydrosulfit.

Beispiel 2 beschreibt eine erste kontinuierliche elektrochemische Verküpfung gemäss den Startreaktionen (IIIB) mit Solubilisierungs- und Dispergierungshilfsstoffen.

Die elektrochemische Verküpfung wird in einer Apparatur gemäss Fig. 2 durchgeführt. 5 g Indigo werden in 100 ml Wasser dispergiert, welches gleichzeitig 3.5 g Natronlauge und 2 g Setamol SW als Dispergator enthält. Die Farbstoffsuspension wird in ein auf 40 °C thermostatisiertes, gerührtes, sauerstofffreies und mit Elektroden 6, 6' bestücktes Elektrolysegefäss 1 gegeben.

Die Farbstoffsuspension wird während der gesamten Verküpfungszeit mit einem Zirkulationsstrom V1' von 20 ml/min im Kreislauf gepumpt.

Die an den Elektroden angelegte Arbeitsspannung beträgt 2.0 V bei einem Stromfluss von 2.0 A. Nach ca. 40 Minuten resultiert unter den angegebenen Bedingungen im Elektrolysegefäss eine zu 100 % reduzierte Farblösung.

Die über den Ultraschallschwinger 5 eingetragene Leistung beträgt ca. 150 Watt und dient der Radikalbildung und Farbstoffdispergierung.

Anschliessend wird aus dem zweiten Gefäss 11 eine 5 %ige Indigosuspension in den Zirkulationsstrom V1' mittels der Pumpe P2 mit einem Volumenstrom V2' von 1.5 ml/min gefördert. Die in dem Vorratsgefäss 11 befindliche Indigosuspension besitzt dieselbe Zusammensetzung wie sie eingangs beschrieben wurde. Parallel wird aus dem Elektrolysegefäss 1 ein dem Farbeinlauf V2' entsprechender Volumenstrom V3' von 1.5 ml/min entnommen und in das sauerstofffreie Vorratsgefäss 21 mittels der Pumpe P3 dosiert.

Nach ca. 400 Minuten (ca. 6 τ) ist der Flotteninhalt des Elektrolysegefässes soweit ausgetauscht, dass keine Starterchemikalien mehr vorhanden sind und die weitere Reduktion durch die in den Reaktionsgleichungen (I) und (II) beschriebenen Reaktionen erfolgt.

Dieser Betriebszustand wird während einer weiteren Stunde aufrecht erhalten, um so die absolut starterfreie, elektrochemische Direktverküpfung zu demonstrieren.

Die innerhalb dieser Zeit analysierten Verküpfungsgrade zeigen Werte > 95 %. Die Färbungen, welche mit dieser Lösung hergestellt wurden entsprechen allen Kriterien (Farbtiefe und Echtheiten) wie sie mit konventionell hergestellten Küpfenfarblotten erzielt werden.

Beispiel 3 beschreibt eine zweite kontinuierliche elektrochemische Verküpfung von Indigo mit Hilfe von Solubilisierungs- bzw. Dispergierungshilfsstoffen gemäss den Startreaktionen (IIIB).

5 g Indigo werden in 100 ml Wasser dispergiert, in welches zuvor 2 g Setamol WS und 5 ml Methanol gegeben wurden. Zusätzlich werden der Suspension 3 g Natronlauge zugesetzt, welche anschliessend in das stickstoffgespülte und gerührte Elektrolysegefäss gegeben wird. Das beheizbare Elektrolysegefäss wird auf 35 °C thermostatisiert. Nach Erreichen der Temperatur (35 °C) erfolgt die Stromanschaltung (2.2 V, 2.0 A) zur elektrochemischen Farbstoffverküpfung.

Durch die Zugabe von Methanol und Setamol WS verhält sich ein Teil des feinst dispergierten Farbstoffes ähnlich der gelösten Farbstoffspezies, welche nun direkt an der Elektrode sorbiert und reduziert wird. Mit zunehmender Bildung des Farbstoffdianions dominieren die Reaktionsschritte, welche über eine Komproportionierung zum Dianion führen.

Nach abgeschlossener Startreaktion (ca. 2 Stunden) wird der kontinuierliche Prozess gestartet. Hierbei wird lediglich eine Setamol WS (3 g/l) und Indigo (50 g/l) enthaltende Suspension (ohne Methanol) mit einem Volumenstrom von 1.5 ml/min im Elektrolysegefäss zugeführt. Der aus dem Gefäss abgeführte Volumenstrom beträgt ebenfalls 1.5 ml/min und enthält den zu über 95 % reduzierten Farbstoff. Das im kontinuierlichen Betrieb zugeführte Setamol WS führt im oben beschriebenen Prozess zu einem synergistischen Effekt, welcher sich in einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit zeigt.

Die Vorteile dieser Verfahrenstechnik sind analog den in den zuvor beschriebenen Beispielen zitierten, wobei durch Variation der Dispergatorkonzentration die Verküpfungsgeschwindigkeit erhöht werden kann.

Beispiel 4 beschreibt eine elektrochemische Verküpfung mit photochemischer Startreaktion gemäss den Startreaktionen (IIIC).

5 g Indigo werden in 200 ml Wasser, welches 2 g Natronlauge und 10 ml Methanol enthält, mit Hilfe von Ultraschall dispergiert. Anschliessend wird der Farbstoff-suspension 0.5 g Michler's Keton [4,4-Bis(N,N-dimethyl-amino)benzophenon] als Radikalstarter zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird in ein stickstoffgespültes, auf 30 °C thermostatisiertes und gerührtes Elektrolysegefäss gegeben, welches parallel zur Elektrode mit einem UV-Brenner ausgerüstet ist. Nach vollständigem Sauerstoffaustausch (nach ca. 10 - 15 Minuten) wird sowohl der UV-Brenner als auch die Elektrolyse zugeschaltet. Der UV-Brenner arbeitet mit einer Strahlerleistung von 150 W, wobei das Maximum der spektralen Energieverteilung bei ca. 250 nm liegt. Die an den Elektroden angelegte Spannung beträgt 2.0 V bei einem Stromfluss von 1.7 A.

Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen erfolgt eine photochemische Anregung des Michler's Keton unter Bildung eines Radikals. In einem Folgeschritt wird das Elektron des Radikalstarters auf ein Farbstoffmolekül, unter Bildung des Farbstoff-monoanionradikals übertragen, welches gemäss dem Reaktionsschema (IIIC.2) elektrochemisch zum Farbstoffdianion reduziert wird.

Nach vollständiger Reduktion des Farbstoffes wird der UV-Brenner abgeschaltet und die kontinuierliche Verküpfung gestartet, welche ausschliesslich elektrochemisch geführt wird.

Hierzu wird ein Farbstoffvolumenstrom von 1 ml/min einer Farbstoffsuspension mit 25 g/l Indigo und 3 g/l Ätznatron (ohne Radikalstarter und Methanol) dem Elektrolysegefäss zugeführt und gleichzeitig ein Volumenstrom von 1 ml/min aus dem Elektrolysegefäss abgeführt. Das Reaktionsgefäss wird als ideal-gemischter Rührkessel betrieben, womit unter den gegebenen Bedingungen im Reaktorabfluss ein Verküpfungsgrad von > 95 % ermittelt wurde.

Die so kontinuierlich hergestellte Küpenstammlösung enthält nur noch Farbstoff und Natronlauge, da der anfänglich eingesetzte Radikalstarter und das Methanol nach ca. 6τ vollständig ausgetragen sind und die Farbstoffreduktion direkt, ohne weitere Hilfsstoffe erfolgt.

Die mit dieser Lösung hergestellten Färbungen zeigen in sämtlichen färberischen Kriterien analoge Ergebnisse wie sie auch mit konventionell (Hydrosulfit) hergestellten Färbelösungen erzielbar sind. Neben den färberischen Vorteilen (geringere Kosten, geringere Salzbelastung der Farbbäder, höhere Farbstofflöslichkeit etc.) resultiert eine

weit geringere Umweltbelastung im Vergleich mit den konventionellen bzw. mit elektrochemischen mit Mediatorzusatz geführten Verfahren.

Erfindungswesentlich ergeben sich damit die nachstehenden Aspekte:

- Es werden keine umweltrelevanten Problemstoffe eingesetzt.
- Es werden im kontinuierlichen Verküpfungsbetrieb ausser Farbstoff und Natronlauge und allenfalls geringer Mengen von Zusatzstoffen keine weiteren, im Redoxprozess wirksamen Chemikalien eingesetzt.
- Die für den Reaktionsstart notwendigen Reduktionsstarter oder Hilfsstoffe sind nur in geringen Konzentrationen einzusetzen.
- Die Rückgewinnung von kosten- oder umweltrelevanten Stoffen (z.B. Mediatorsystem) entfällt.
- Die für die Startphase benötigten Reduktionsstarter oder Hilfsstoffe und deren Einsatzmengen können den gewünschten Bedingungen (Reaktionsgeschwindigkeit, Kosten etc.) optimal angepasst werden.
- Durch die Kombination von Ultraschall und direkter elektrochemischer Farbstoffreduktion sind wesentlich höhere Verküpfungsgeschwindigkeiten bei gleichzeitiger Minimierung des Hilfsstoffeinsatzes zu erzielen.
- Durch die verschiedenen Möglichkeiten des Reaktionsstartes und der Kombination zwischen direkter elektrochemischer Reduktion mit Ultraschall können Farbstoffe und Hilfsmittel unterschiedlicher Qualität und Hersteller eingesetzt werden, ohne dass dabei Störungen im Reaktionsablauf zu erwarten sind.
- Nebenreaktionen, wie z.B. Farbstofffällungen, Schlamm- und Korrosionsbildung, wie bei Mediatoreinsatz können nicht eintreten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur elektrochemischen Reduktion von Küpen- und Schwefelfarbstoffen in wässrigen Lösungen dadurch gekennzeichnet, dass zwei Farbstoff-Radikalanionen (2R) in einer Komproportionierungsreaktion zwischen einem Farbstoff (A) und seiner reduzierten Form (P), resp. Spezies (P) gebildet werden (Reaktionsgleichung I), dass die zwei Farbstoff-Radikalanionen (2R) elektrochemisch zur gleichen Spezies (2P) reduziert werden (Reaktionsgleichung II),



dass die Reaktionsgleichungen (I) und (II) einen stationären Kreislauf bilden, dass das Erreichen der stationären Reaktionsbedingungen durch eine Startreaktion bewirkt wird, und dass der stationäre Kreislauf aufrecht erhalten wird, wobei die gebildete Spezies (P) einerseits für die Aufrechterhaltung des Kreislaufes benötigt wird und andererseits für den Färbeprozess verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Startreaktion gemäss Reaktionsgleichung (IIIA) erfolgt,



indem der Farbstoff (A) mit einer geringen, bezüglich dem Farbstoff unterstöchiometrischen Menge eines Reduktionsmittels (B) eine geringe Menge der Spezies (P) bildet, wodurch der Kreislauf der Reaktionsgleichungen (I) und (II) in die stationären Reaktionsbedingungen geführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Startreaktion gemäss den Reaktionsgleichungen (IIIB) erfolgt,



indem der Farbstoff (A) mit einem Hilfsstoff (X) solubilisiert und in der solubilisierten Form elektrochemisch reduziert wird, wobei eine geringe Menge der Spezies (P) gebildet wird, und dass dadurch der Kreislauf der Reaktionsgleichungen (I) und (II) in die stationären Reaktionsbedingungen geführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Startreaktion gemäss den Reaktionsgleichungen (IIIC) erfolgt,



indem ein Radikalstarter (S) unter Einwirkung von physikalischen Mitteln aktiviert wird, wobei der Radikalstarter (S) in einen angeregten Zustand (S^*) geführt wird, dass letzterer mit dem Farbstoff (A) reagiert und ein Radikalanion (R) bildet, und dass dadurch der Kreislauf der Reaktionsgleichungen (I) und (II) in die stationären Reaktionsbedingungen geführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Farbstoff (A) indigoide und anthrachinoide Farbstoffe, sowie Schwefelfarbstoffe verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel (B) in unterstöchiometrischen Mengen Hydrosulfit und dessen Derivate, Thioharnstoffdioxid, Glukose, α -Hydroxyketone, α -Hydroxyaldehyde, Triose-Redukton oder Reduktinsäure verwendet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Hilfsstoff (X) Ketone, Alkohole, vorzugsweise Methanol und iso-Propanol, Acetale, Glykole und Glykoläther, Pyridine, Lactame, Säuren, Naphthalinsulfonsäurederivate, und Säureamide verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Radikalstarter (S) Benzophenone, seine Diarylketon-Derivate, Anthrachinone, Xanthone sowie Azo-Verbindungen und Diazoniumsalze verwendet werden.
9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als physikalische Mittel energiereiche Strahlung, vorzugsweise UV-Strahlung, Kobaltstrahlung, und/oder Ultraschall eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, dass der im Rahmen einer kontinuierlichen Farbstoffreduktion aus dem Elektrolysegefäß (1) ein Volumenstrom (V3') direkt in das Färbegut abgeführt wird, und dass dies entsprechend dem durch das Färbegut verbrauchten Farbstoffanteil in einer 'Just-in-time'-Zudosierung erfolgt.
11. Apparatur zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, dass für eine in einem Elektrolysegefäß (1) befindliche Farbstoffsuspension (A) ein Kreislauf mit einem Zirkulationsstrom (V1') vorgesehen ist, wobei das Elektrolysegefäß (1) mit Elektroden (6, 6') ausgerüstet ist, dass eine gleiche Farbstoffsuspension, die sich in einem zweiten Gefäß (11) befindet, über Leitungen (14, 14') und einer Pumpe (P2) zur Einleitung mit einem ersten Volumenstrom (V2') in den Kreislauf vorgesehen ist, dass das Elektrolysegefäß (1) mit zweiten Leitungen (15, 15') und einer zweiten Pumpe (P3) zur Entnahme einer Menge dem ersten Volumenstrom (V2') äquivalenten zweiten Volumenstrom (V3') ausgerüstet ist, wobei die zweite Leitung (15') mit einem dritten Gefäß (21) verbunden ist.
12. Apparatur nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Kreislauf aus einer ersten Pumpe (P1), einer Stahlrohrspirale (3), einem Einleitungsrohr (4) und Leitungen (13, 13', 13'') besteht, wobei unter der Stahlrohrspirale (3) ein Ultraschallschwinger (5) angeordnet ist, der der Radikalbildung und der Farbstoffdispergierung dient.

13. Apparatur nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrolysegefäß (1) und das dritte Gefäß (21) dicht verschlossen und sauerstofffrei sind.

14. Apparatur nach einem der Ansprüche 11 - 13, dadurch gekennzeichnet, dass der im Rahmen einer kontinuierlichen Farbstoffreduktion aus dem Elektrolysegefäß (1) abgeführte Volumenstrom (V_3') zur direkten Zuführung in das Färbebad vorgesehen ist, entsprechend dem durch das Färbegut verbrauchten Farbstoffanteil und somit die Bedingungen einer 'Just-in-time'-Zudosierung erfüllt sind.

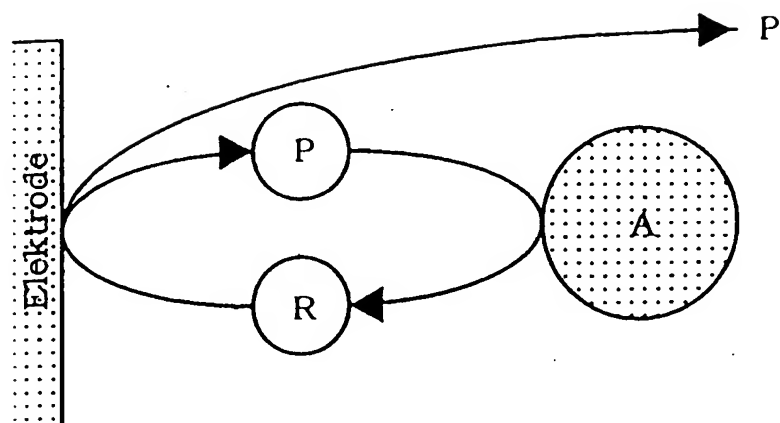


Fig. 1

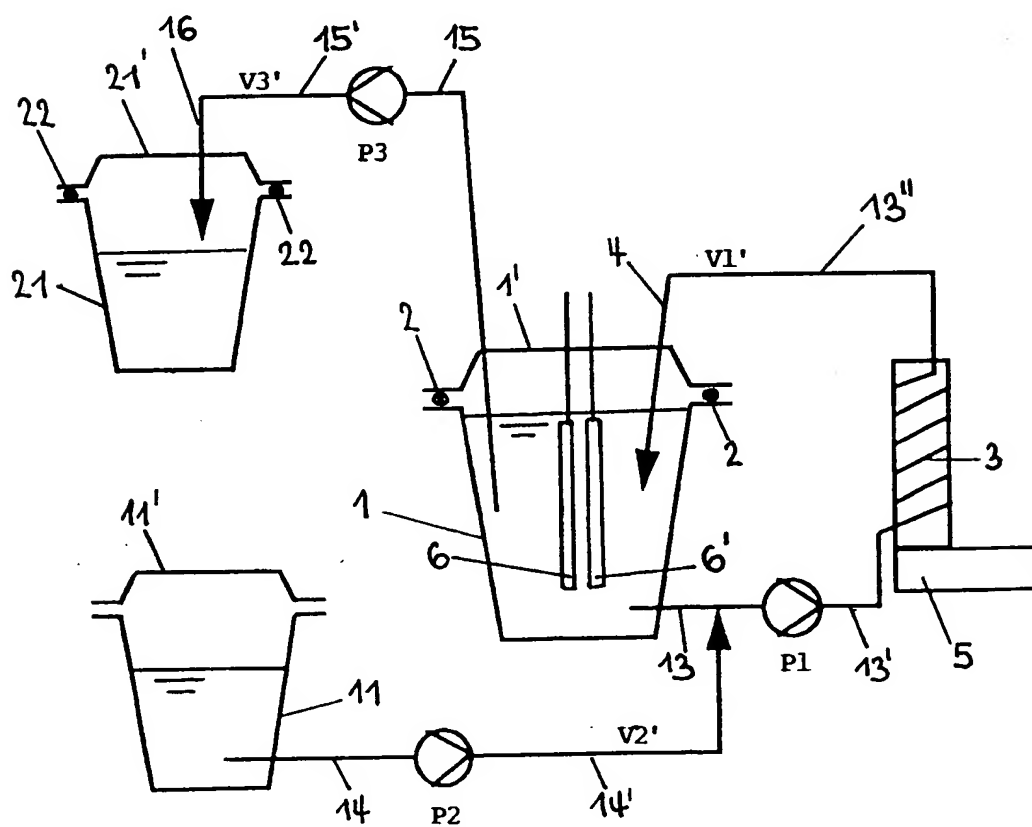


Fig. 2